ZUR KENNTNISS

DES

ORTHO-AETHYLTOLUOLS

UND

EINIGER SEINER DERIVATE.

INAUGURAL DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITAT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

ERNST PIESZCZEK

AUS KÖNIGSBERG IN PREUSSEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. Spirgatis

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Von den drei theoretisch möglichen Aethyltoluolen wurden die Metaverbindung und die Paraverbindung bereits vor längerer Zeit, erstere nämlich von E. Wroblewsky[1]) und letztere von Jannasch und Diekmann[2]), mittelst der Synthese von Fittig dargestellt.

Das Ortho- Aethyltoluol erhielten später zuerst Ad. Claus und Fr. Mann[3]) durch die gleiche Synthese, indem sie auf ein Gemisch von Ortho-Bromtoluol und Bromäthyl in absolut ätherischer Lösung metallisches Natrium einwirken liessen.

---

[1]) Jahresberichte 1874 p. 389.
Berl. Berichte 1874 p. 1680.

[2]) Jahresberichte 1874 p. 390.
Berl. Berichte 1874 p. 1513.

[3]) Berl. Berichte 1885 p. 1121.
Inaug.-Dissert. Freiburg 1878.

Als die letztgenannten Forscher im Laufe ihrer Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff denselben auch unter gewissen Bedingungen der Oxydation unterwarfen, erhielten sie Resultate, welche auf ein ganz eigenthümliches, von den bisherigen Erfahrungen abweichendes Verhalten dieses in Orthostellung alkylirten Benzoles unter den genannten Bedingungen zu deuten schienen.

Auf gütige Anregung des Herrn Professor Claus habe ich anknüpfend an diese vorläufigen Beobachtungen das Ortho-Aethyltoluol neuerdings dargestellt und diesen Körper namentlich bezüglich seines Verhaltens bei der Oxydation eingehender untersucht, sowie anschliessend hieran einige weitere Derivate desselben studirt.

Zur Darstellung des Ortho-Aethyltoluoles benutzte ich die Fittig'sche Synthese, nach welcher man in absolut ätherischer Lösung Orthobromtoluol, Bromäthyl und Natrium auf einander einwirken lässt.

Orthobromtoluol.

Von der grössten Wichtigkeit für die Erzielung eines reinen, von den Isomeren freien Kohlenwasserstoffs ist die Reinheit des Orthobromtoluoles, welches im Handel gewöhnlich nur gemengt mit erheblichen Quantitäten Parabromtoluol zu haben ist.

Auch ich war nicht in der Lage, grössere Quantitäten eines parafreien Präparates käuflich erlangen zu können, ich musste daher an die Reinigung des Handelspräparates selbst herantreten. Von den zu diesem Zwecke empfohlenen Methoden erschien mir jene nach Longuinine[1]) als die geeignetste, da sie ein von jeder Spur Parabromtoluol freies Orthobromtoluol erzielen lässt.

Diese Methode gründet sich auf das verschiedene Verhalten des Ortho- und des Para-Bromtoluoles gegen metallisches Natrium bei der mittleren Temperatur von 15° C.: Während der erstgenannte Körper auf Natriummetall bei dieser Temperatur ohne Einwirkung ist, reagirt das Parabromtoluol recht lebhaft auf das Metall, indem zwei Moleküle des ersteren unter Abscheidung des Brom, welches an das Natrium tritt, sich zu einem sehr interessanten, schön krystallisirenden Körper, dem Para-Ditolyl, dessen Reindarstellung mir im Laufe dieser Arbeit gelang, kondensiren.

Das von Kahlbaum-Berlin bezogene Orthobromtoluol sollte, ebenso wie das später von Trommsdorf-Erfurt gelieferte, nach Angabe der Fabrikanten, nur Spuren der Paraverbindung enthalten: Bei der Behandlung mit Natrium zeigten sich diese Präparate jedoch recht erheblich mit Parabromtoluol verunreinigt.

Zunächst behandelte ich die Bromtoluole in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee, um etwa vorhandene grosse Mengen von Parabromtoluol durch Aus-

[1]) Jahresberichte 1871 p. 453.

frieren zu beseitigen. Es schied sich jedoch hierbei Nichts ab und schritt ich daher nun zur Behandlung mit Natrium.

Die Methode von Longuinine befolgend löste ich 1 Vol. Bromtoluol in 3 Vol. eines Petroläthers vom spec. Gew. 0,675 entsprechend der Siedetemperatur von 60—80°C. Dem Gewicht nach kommen hierbei auf je 500 grm. Orthobromtoluol 722 grm. des Petroläthers. Je niedriger siedend man den Petroläther wählt, um so vollständiger lässt sich derselbe natürlich später von dem zurückbleibenden Bromtoluol durch Fraktioniren trennen.

Diese Mischung gab ich in eine Flasche und entwässerte sie zunächst vollkommen durch Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium.

Bei Anwesenheit von Wasser könnte durch Substitution des Brom durch Wasserstoff rückwärts Toluol gebildet und so die ohnehin nicht reichliche Ausbeute noch mehr vermindert werden.

In die durch Abgiessen von dem Chlorcalcium getrennte Mischung trug ich nun metallisches Natrium, unter Petroläther zu papierdünnen Scheibchen zerschnitten, nach und nach ein und überliess das Ganze bei mittlerer Temperatur unter Umschütteln sich selbst.

Die Einwirkung geschieht nach kurzer Zeit, indem das Natrium sich mit einer allmälig stärker werdenden Schicht von Natriumbromür, welches im reinen Zustande schön ultramarinblau gefärbt ist, überzieht. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit allmälig dunkelgelb.

Eine Gasentwicklung trat nicht ein, wodurch die völlige Abwesenheit von Wasser sich zu erkennen gab. Ich setzte das Eintragen des Natriums so lange fort, bis die letzte Portion selbst nach 24stündigem Verweilen in der Mischung noch vollkommen blank und metallglänzend geblieben war.

Um der vollständigen Entfernung der letzten Spuren Parabromtoluol ganz sicher zu sein, behandelte ich die

Flüssigkeit nun noch in der Hitze mit Natriummetall, so dass auch bereits ein Theil des Orthobromtoluoles zersezt werden musste. Die letzten Spuren der Paraverbindung mussten jedenfalls in der Siedehitze vor der Orthoverbindung zersetzt werden, und ich durfte hienach auf ein absolut parafreies Präparat rechnen.

Ich filtrirte die Flüssigkeit von den Natriumrückständen, spülte diese mit etwas Petroläther ab und erhitzte nun das Filtrat auf dem Dampfbade nach Zusatz einiger Scheibchen Natrium anderthalb Stunden am Rückflusskühler zum mässigen Sieden. Das Metall wurde abermals unter Bildung von Natriumbromür stark angegriffen.

Zur Reingewinnung des Orthobromtoluoles destillirte ich den Petroläther auf dem Dampfbade soweit als möglich ab. Der Rückstand wurde unter Benutzung eines Linnemann'schen Aufsatzes der fraktionirten Destillation unterworfen.

Zur Vermeidung des Siedeverzuges habe ich bei diesen wie den späteren Fraktionirungen immer mit bestem Erfolge ein Stückchen mit Platindraht umwundenen frischausgeklühten Bimsteins in die zu destillirenden Flüssigkeiten gelegt.

Nach wiederholtem Fraktioniren, wobei der Linnemann'sche Aufsatz vortreffliche Dienste leistete, erhielt ich das Orthobromtoluol rein zwischen 180,5 und 181° C., übereinstimmend mit den Angaben von W. Longuinine, siedend.

Bei den ersten Reindarstellungen erhielt ich aus 1 kgrm. rohem Orthobromtoluol nur 620 grm. des reinen Körpers, was einen Verlust von 38 Proc. entspricht. Später, bei Verwendung des schon benutzten Petroläthers stellte sich die Ausbeute günstiger. Ich erhielt hier aus 1 kgrm. rohem 720 grm. reines Präparat, hatte also nur 27 Proc. verloren.

Immerhin beweisen diese Ausbeuten, wie sehr das rohe Präparat mit Parabromtoluol verunreinigt war.

Aus den Destillationsrückständen habe ich später auch die Ditolyle abgeschieden.

Ortho-Aethyloluol.

Wie schon oben angedeutet, stellte ich diesen Kohlenwasserstoff mittelst der Fittig'schen Synthese durch Einwirkung von Bromäthyl und Orthobromtoluol in absolut ätherischer Lösung auf metallisches Natrium dar.

Das Bromäthyl, aus der chemischen Fabrik von Dr. Richter hier bezogen, reinigte ich durch Stehenlassen über geschmolzenem Chloralcium und Fraktioniren mittelst des Linnemann'schen Aufsatzes aus dem Wasserbade. Es destillirte konstant bei einer Temp. von 38,0° C. unter Zurücklassung einer geringen Menge höher siedender bräunlicher Flüssigkeit.

Das spec. Gew. des reinen Bromäthyls fand ich zu 1,462 bei 10° C.

Der absolute Aether war durch Schütteln mit wenig Wasser, Stehenlassen über gebranntem Kalk, Rectification und mehrwöchiges Behandeln mit metallischem Natrium erhalten worden.

Er entwickelte mit Natrium nur Spuren Wasserstoff.

Behufs Ausführung der Synthese mischte ich je 100 grm. Bromäthyl und Orthobromtoluol mit 500 grm. absoluten Aethers in einem Stehkolben und fügte zunächst ca. 5 grm., zu papierdünnen Scheiben zerschnittenes Natrium zu. Das Metall wurde von der ihm anhängenden Kruste durch Abschaben immer sorgfältig gereinigt und mit absolutem Aether abgespült.

Der Kolben wurde mit einem gut schliessenden Kork, in welchen ein hohes Steigrohr eingesetzt war, ver-

schlossen. Auch erwies es sich vortheilhaft, zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit, letzteres in eine mit Quecksilberverschluss versehene Chlorcalciumröhre enden zu lassen.

Die Reaction beginnt nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung der Mischung und unter Zerfall des Natriums zu einem Salzpulver.

Von besonderer Wichtigkeit für den Verlauf dieser Fittig'schen Reaction und damit auch für die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist die Einhaltung einer richtigen Temperatur.

Es können je nach dem Grade der letzteren in wechselnden Mengen drei Körper gebildet werden. Ausser dem Aethyltoluol können nämlich, indem sowohl Bromäthyl als auch Bromtoluol für sich auf Natrium einwirken, einerseits Diäthyl, Butan, andererseits Ditolyl gebildet werden, wodurch die Ausbeute an Hauptprodukt natürlich vermindert wird.

Der Entstehung von Ditolyl sucht man schon durch einen grossen Ueberschuss von Bromäthyl gegenüber dem Orthobromtoluol, wie er in den angewendeten Gewichtsmengen seinen Ausdruck findet vorzubeugen — theoretisch genügen für 100 Thl. Orthobromtoluol 64 Thl. Bromäthyl. —

Das Diäthyl entsteht namentlich, wenn die Temperatur auf etwa 25° C. steigt; es entweicht dann in grossen Gasblasen, die ich einmal auffing und näher untersuchte, aus der Flüssigkeit. Ich habe während der Darstellung des Ortho-Aethyltoluoles im Wintersemester, in welchem die Kühlung der Mischung leichter zu bewirken war, eine viel bessere Ausbeute an Kohlenwasserstoff erzielt als im Sommersemester.

Andererseits thut man gut, die Temperatur nicht unter etwa 8° C. sinken zu lassen, da dann die Einwirkung zu sehr sich verzögert.

Vortheilhaft für die Ausbeute wie für die leichtere Handhabung der Apparate ist es ferner, nicht zu grosse Mengen der Mischung in einem Kolben zu verarbeiten. Ich habe anfangs je 100 grm., später höchstens je 150 grm. Orthobromtoluol für eine Synthese verwendet und diese Mengen als die geeignetsten gefunden.

Nachdem die erste Portion des eingetragenen Natriums völlig zu Salzpulver zerfallen war, fügte ich täglich zweimal je 10 grm. sehr dünn geschnittenes Natrium der Mischung zu. Die Reaction nimmt bald an Heftigkeit ab und es geht das Natrium in eine schön ultramarinblau gefärbte Verbindung, das Natriumbromür über, welches jedoch nur unter Luftabschluss sich unverändert hält und dessen quantitative Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Es verläuft also diese Synthese nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Br.\end{cases} + Br + Nax = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases} + Nax\,Br_2$$

Nach drei bis vier Tagen ist die Reaction beendet, die letzten Natriumscheibchen überziehen sich nur noch mit einer dünnen purpurfarbenen Schicht des Bromür und und endlich bleibt weiter eingetragenes Metall völlig blank in der nun gelb gefärbten Flüssigkeit.

Ich filtrirte die ätherische Lösung rasch von dem ausgeschiedenen Salzpulver, spülte letzteres mit Aether ab und erhitzte das Filtrat nun auf dem Wasserbade am aufrecht stehenden, mit Quecksilberverschluss und Chlorcalciumrohr versehenen Kühler mit weiteren kleinen Mengen Natrium, um die letzten Spuren von Brom zu entfernen.

Obwohl nach mehrtägem Erhitzen auch hier eine neue Menge Natrium nicht mehr angegriffen wurde, enthielt die Flüssigkeit, wie durch Prüfung mittels der Kupferoxydperle erkannt wurde, dennoch starke Spuren

Brom. Es erklärt sich dieses wohl aus der grossen ätherischen Verdünnung, in welcher sich die Reste der Bromverbindungen befinden, und den hierdurch verursachten niederen Siedepunkte der Mischung.

Ich destillirte nun mit Hilfe eines Linnemann-Aufsatzes im Wasserbade den Aether soweit als möglich ab und erhitzte die zurückbleibende Flüssigkeit, welche nur aus Kohlenwasserstoff mit wenig Aether bestand, mit neuen Mengen Natrium am Rückflusskühler, wobei das Metall jetzt wieder stark angegriffen wurde. Aber auch durch dieses Verfahren gelang es nicht, die letzten Spuren Brom zu entfernen.

Ganz vollständig wurde dieser Zweck jedoch erreicht, als ich das nun folgende Fractioniren des Kohlenwasserstoffs über metallischem Natrium vornahm. Das Metall schmilzt in der siedenden Flüssigkeit und nur die ersten Portionen desselben überziehen sich mit der erwähnten purpurrothen dünnen Schicht von Natriumbromür.

Weiteres Metall bleibt nun auch im geschmolzenen Zustande völlig blank in dem siedenden Kohlenwasserstoff und eine herausgenommene Probe des letzteren erwies sich, mittels der Kupferoxydperle geprüft, als frei von jeder Spur Brom: es färbte die Flamme des Bunsenbrenners nicht im mindesten grün.

Die fraktionirte Destillation des Kohlenwasserstoffs nahm ich aus einem Kolben mit aufgesetztem Linnemann-Aufsatz ohne Platindrahtnetze vor. Bis 100° destillirte noch zurückgehaltener Aether, von 100—130° eine Mischung desselben mit wenig Kohlenwasserstoff über. Von 130° an stieg die Siedetemperatur rasch bis auf 165° und es destillirte in diesem Temperaturintervall weitaus die grösseste Menge des Kohlenwasserstoffs über mit Hinterlassung geringer Mengen gelblich gefärbten viel höher siedenden Rückstandes. Durch wiederholtes Fraktioniren

dieses Hauptantheils erhielt ich den Kohlenwasserstoff konstant bei 160° C. (unc.) siedend.

F. Mann giebt für das von ihm dargestellte Ortho-Aethyltoluol den Siedepunkt zu 158—159° C. (unc.) an, doch kann dieser geringe Unterschied wohl in den Differenzen der Thermometer seine Ursache haben.

Ich nahm nun zunächst eine Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs vor und erhielt folgendes Resultat:

0,1801 grm. Substanz ergaben mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt: 0,594 grm. Kohlensäure, entsprechend 89,95 Proc. Kohlenstoff und 0,1652 grm. Wasser, entsprechend 10,19 Proc. Wasserstoff.

Die Formel des Orthoäthyltoluoles:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

verlangt:

	berechnet:		gefunden:
C_9	= 108	90 %	89,95 %
H_{12}	= 12	10 %	10,19 %
	120	100 %	

Oxydationen.

Behandelt man die Derivate des Benzols, in welche mehrere fette Seitenketten eingetreten sind, in der Hitze mit verdünnter Salpetersäure, so wird, wie die Beobachtung an vielen dieser Körper lehrt, **nur eine** Seitenkette zur Carboxylgruppe oxydirt und es entsteht eine einbasische Säure: Sind die Seitenketten verschieden lang, so wird **in der Regel zunächst die kohlenstoffreichere Kette** in die Carboxylgruppe umgewandelt.

Auch das Ortho-Aethyltoluol bildet von dieser Regel keine Ausnahme, es liefert, wie F. Mann [1]) gezeigt hat,

[1]) Ad. Claus und F. Mann, Berl. Berichte 1885 p. 1121.

unter dem oxydirenden Einfluss von verdünnter Salpetersäure glatt Ortho-Toluylsäure.

Anders ist dagegen das Verhalten dieser alkylirten Benzole gegen energischere Oxydationsmittel z. B. gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Es werden durch dieses Oxydationsmittel im Allgemeinen alle Seitenketten in Carboxylgruppen übergeführt und es entstehen die entsprechenden mehrbasischen Säuren.

Von grossem Einflusse auf die Art der Einwirkung dieses Oxydationsmittels scheint jedoch die Stellung zu sein, welche die Alkyle am Benzolkern zu einander einnehmen. Als F. Mann das Orthoäthyltoluol der Oxydation durch Permanganat in alkalischer Lösung unterwarf, erhielt er als Oxydationsprodukt stets geringe Mengen eines Körpers, den er als Terephtalsäure erkannte.

Orthophtalsäure wurde nicht aufgefunden, obwohl die Entstehung dieser Säure hier vor Allem erwartet werden durfte.

Im Hinblick auf diese Beobachtungen veranlasste mich Herr Prof. Claus, auch noch andere in Orthostellung alkylirte Benzole, neben dem Ortho-Aethyltoluol, auf ein etwaiges diesem analoges Verhalten in der Oxydation zu untersuchen, und habe ich dementsprechend noch das Ortho-Xylol sowie das Orthocymol in ihrem Verhalten gegen Permanganat eingehender untersucht. Das Ortho-Cymol wurde von Herrn Dr. O. Dyckerhoff mittelst der Fittig'schen Synthese aus Orthobromtoluol, Propylbromid und Natrium im hiesigen Laboratorium dargestellt.

Oxydation des Ortho-Xylols.

Je nachdem in diesem Kohlenwasserstoff eine oder beide Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydirt werden, ist die Bildung von Toluylsäure bezüglich Phtalsäure zu erwarten. Nach den Litteraturangaben sollen auch

beide Säuren zugleich entstehen. Ich habe diese Oxydationen bei mittlerer Temperatur und bei 100° C. mit berechneten Mengen Permanganat bewirkt und zwar einmal mit einer solchen Menge dieses Salzes, dass sein wirksamer Sauerstoff zur Oxydation **nur einer**, das andere Mal dass er zur Umwandlung **beider** Methylgruppen des Ortho-Xylols in Carboxylgruppen grade hinreichend war.

Das Permanganat zerfällt hierbei in Sinne der Gleichung:

$$K_2Mn_2O_8 = O_3 + 2\,MnO_2 + K_2O.$$

Ein Mol. dieses Salzes liefert also 3 Atome oxydirenden Sauerstoffs, welche zur Ueberführung einer Methylgruppe in die Carboxylgruppe grade erforderlich sind:

$$CH_3 + O_3 = COOH + H_2O.$$

Ein Mol. Ortho-Xylol ist = 106, ein Mol. Permanganat = 316 Gewichtstheilen: Demnach kommen auf 5 grm. Xylol 14,9 grm. Permanganat zur Oxydation **einer** Methylgruppe.

I. Versuch.

5 grm. Xylol wurden mit einer Lösung von 14,9 grm. Permanganat in 375 grm. Wasser in einer Glasstöpselflasche bei mittlerer Temperatur von 15° C. und unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Abscheidung von Braunstein begann sehr bald und nach 10 Tagen war das Permanganat vollständig reducirt, die Flüssigkeit entfärbt.

Ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs schwamm indessen unverändert auf der Lösung. Ich gab letztere in eine Retorte und destillirte das nicht angegriffene Orthoxylol mit Wasserdämpfen ab.

Nach kurzem Stehenlassen gelang es, dasselbe ziemlich vollständig mit Hilfe eines Scheidetrichters von dem Wasser zu trennen. Sein Gewicht betrug 2,3 grm., es

war also **nur die Hälfte** des angewendeten Kohlenwasserstoffs oxydirt worden.

Zur Abscheidung des entstandenen Oxydationsproduktes filtrirte ich die in der Retorte gebliebene stark alkalische Lösung von dem Braunstein ab, süsste letzteren mit heissem Wasser vollständig aus, dampfte das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und übersättigte es nun mit Salzsäure. Es schieden sich sofort reichliche Mengen eines gelblich weissen käsigen Niederschlages aus, und zwar ohne gleichzeitige Entwicklung eines Gases. Ich filtrirte und schüttelte das Filtrat zur Gewinnung etwa noch darin steckender Körper mehrmals mit kleinen Mengen Aether aus, den ich hierauf freiwillig verdunsten liess.

Durch dreimaliges Umkrystallisiren dieses so erhaltenen Körpers aus heissem Wasser gelang es, denselben vollkommen weiss zu erhalten; er zeigte alle Eigenschaften der Ortho-Phtalsäure. Sein Schmelzpunkt, welcher beiläufig nach jedem Umkrystallisiren erheblich stieg, lag schliesslich bei 209° C. während der der reinen Phtalsäure zu 208 bis 213° C., angegeben wird. Der Sublimation unterworfen zeigte die Säure das charakteristische Verhalten der Ortho-Phtalsäure: sie lieferte neben Wasser das in schönen langen Prismen sublimirende Phtalsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt genau zu 127° C. gefunden wurde.

Ausser diesem Körper konnte ich **keinen andern,** namentlich **keine Toluylsäure** nachweisen.

II. Versuch.

Den vorstehend beschriebenen Oxydationsversuch führte ich nun in ähnlicher Weise mit einer grösseren Menge, mit 20 grm. Ortho-Xylol aus. Ich erhielt hierbei 9,7 grm. des Kohlenwasserstoffes unverändert zurück und als Oxydationsprodukt wiederum **nur Ortho-Phtalsäure,**

III. Versuch.

5 grm. Ortho-Xylol und 14,9 grm. Permanganat gelöst in 375 grm. Wasser gab ich in einen mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben und erhitzte letzteren auf dem Dampfbade bis zur vollständigen Entfärbung des Permanganats. Die Reaction war hier schon nach wenigen Stunden beendet, und wiederum sammelte sich ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs nach der Abkühlung unverändert auf der wässerigen Flüssigkeit. Ich destillirte denselben mit Wasserdämpfen ab und trennte ihn mittels Scheidetrichters so gut als möglich von Wasser. Sein Gewicht betrug 2,2 grm. Es war also wieder etwa die Hälfte nicht oxydirt worden.

Die rückständige alkalische Flüssigkeit behandelte ich wie in Versuch I. Ich erhielt nach Uebersättigung mit Salzsäure wieder den gelblich weissen Niederschlag, der nach seiner Reinigung ebenfalls alle Eigenschaften der Phtalsäure zeigte. Er schmolz bei 210° C., lieferte neben Wasser ein bei 127° C. schmelzendes Sublimat von dem charakteristischen Aussehen des Phtalsäureanhydrids. Auch hier gelang es mir nicht, neben der Phtalsäure noch einen anderen Körper nachzuweisen.

IV. Versuch.

Eine grössere Menge, 20 grm. Ortho-xylol wurde mit 59,6 grm. Permanganat gelöst in 1240 grm. Wasser, wie in Versuch III, auf dem Wasserbade behandelt. Das Ergebnis war das nämliche. Ich erhielt 9,5 grm. Kohlenwasserstoff unverändert zurück und als Oxydationsprodukt nur Ortho-Phtalsäure.

Ich wiederholte diese Oxydationsversuche nun, jedoch unter Anwendung der doppelten Menge Permanganat, also für 1 Mol. Ortho-Xylol 2 Mol. dieses Salzes in 4% Lösung. Wie zu erwarten, wurde **jetzt aller Kohlenwasserstoff oxydirt und nur Ortho-Phtalsäure erhalten.**

Das Resultat vorstehender Versuche ist ein sehr interessantes. Es werden durch Permanganat **unter allen Umständen beide** Methylgruppen einer bestimmten Menge Ortho-Xylol zu Carboxylgruppen oxydirt und es entsteht glatt Orthophtalsäure. Ist nur die Hälfte der hiezu nöthigen Sauerstoffmenge vorhanden, **so bleibt auch die Hälfte Kohlenwasserstoff unangegriffen: In keinem Falle entsteht Toluylsäure.** Auch von einer secundären Reaction wie sie beim O-Aethyltoluol eintritt, ist hier keine Rede.

Die Litteraturangabe, dass bei der Oxydation von o-Xylol durch Permanganat Toluylsäure gebildet werde, muss hiernach als **unrichtig** bezeichnet werden.

Oxydation von o-Toluylsäure durch Kaliumpermanganat.

Im Hinblick auf das Verhalten des Xylols gegen Permanganat erschien es von Interesse, die Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf o-Toluylsäure zu studiren und die jetzt nahe liegende Frage, ob diese Säure durch Permanganat zu Phtalsäure oxydirt oder gleich ganz verbrannt würde, zu beantworten.

Ich stellte die o-Toluylsäure durch Kochen von reinem o-Xylol mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht am Rückflusskühler dar. Die nebenbei in geringen Mengen entstandenen Nitroverbindungen wurden in üblicher Weise durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure beseitigt und die Säure durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen sie ausserordentlich leicht flüchtig ist, schön weiss und rein und vom konstanten Schmelzpunkt 103° C. erhalten.

2 grm. dieser Säure gab ich mit wenig Wasser in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben und fügte 4 % Permanganatlösung in mässigem Ueberschuss zu. Hierauf erhitzte ich den Kolben auf dem Dampfbade. Unter Abscheidung von Braunstein war nach 3 Stunden die Oxydation vollkommen beendet, ohne dass sich ein Gas entwickelt hätte. Zur Entfernung des Permanganatüberschusses erwärmte ich die Mischung mit einigen Tropfen Alkohol bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Nach Filtration wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Es entstand sofort ohne Gasentwicklung eine starke weisse Füllung. Ich untersuchte diesen Niederschlag näher, und fand ihn nach seinem Schmelzpunkte und seinem Verhalten bei der Sublimation als aus reiner Ortho-Phtalsäure bestehend.

Es wird hiernach die o-Toluylsäure bei 100° C. durch Chamäleon zu o-Phtalsäure oxydirt und nicht verbrannt.

Oxydation von Ortho-Aethyltoluol.

Während das zwei gleiche fette Reste enthaltende o-Xylol durch Oxydation mit Permanganat glatt Ortho-Phtalsäure liefert, verhält sich das o-Aethyl-Toluol, in dem also zwei **ungleich lange** Alkyle benachbart stehen, jenem Kohlenwasserstoff in der Oxydation durchaus **nicht** annalog. Es zeigt vielmehr, wie die folgenden Versuche nun endgiltig beweisen, ein wesentlich abweichendes Verhalten, welches vielleicht für derartige, in der Orthostellung alkylirte Benzole als ein allgemeines erkannt werden wird.

Die glatte Oxydation des Ortho-Aethyltoluoles zu o-Phtalsäure mit Chamäleon würde sich durch folgende Gleichungen versinnlichen lassen:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} + 3\,K_2Mn_2O_8 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + K_2CO_3 + 2KOH + 3H_2O + 6MnO_2.$$

Es sind hiernach für 1 Mol. Kohlenwasserstoff = 120 Gewichtstheile 3 Mol. Permanganat = 3 × 316 Gewichtstheilen erforderlich.

I. Versuch.

5 grm. Ortho-Aethyltoluol gab ich in eine Glasstöpselflasche und fügte 10 grm. Permanganat gelöst in 200 grm. Wasser zu. Diese Mischung überliess ich unter möglichst häufigem Durchschütteln bei der mittleren Temperatur von 15° C. sich selbst. Nach mehreren Stunden machte sich die Einwirkung des Permanganates durch Abscheidung von Braunstein bemerkbar. Die Oxydation verlief sehr langsam und leitete ich dieselbe derart, dass die Chamäleonlösung immer annähernd die gleiche Koncentration behielt. Ich setzte der Mischung täglich ungefähr diejenige Menge gepulvertes Permanganat zu, welche in 24 Stunden reducirt wurde, nämlich 1 grm. Nach 43 Tagen war der Kohlenwasserstoff vollständig verschwunden, und dazu hatte ich im Ganzen 45 grm. Permanganat, nicht viel mehr als die theoretische Menge, welche 39,5 grm. beträgt, verbraucht.

Zur Entfernung des überschüssigen Permanganates fügte ich der Flüssigkeit einige Tropfen Alkohol zu und erwärmte. Ich filtrirte sodann den Braunstein ab, süsste ihn mit heissem Wasser vollständig aus und übersättigte nun das stark eingedampfte Filtrat mit Salzsäure.

Unter Aufschäumen entwickelten sich reichliche Mengen von Kohlensäure, und es entstand zugleich ein sehr starker weisser Niederschlag. Derselbe bildete ausgewaschen ein gelblich-weisses krystallinisches Pulver von saurer Reaction, welches mit Wasserdampf nicht

flüchtig, in Wasser, Alkohol, Aether kaum irgend löslich ist. In einem Proberöhrchen stark erhitzt, sublimirt es ohne zu schmelzen unter Hinterlassung eines braunen humusartigen Rückstandes. Mit Natriumcarbonat bildet dasselbe ein leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Salz, mit kohlensaurem Baryum gekocht ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Prismen krystallisirendes Baryumsalz. Durch Zersetzung dieser Salze mit Salzsäure scheidet sich der Körper amorph wieder aus.

Nach allen diesen Eigenschaften kann die Substanz nichts Anderes als **Terephtalsäure** sein.

Zur Ermittelung, ob ausser Terephtalsäure noch andere Säuren zugegen seien, schüttelte ich das saure Filtrat von der Terephtalsäure wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus. Nach freiwilligem Verdunsten des letzteren blieb eine geringe Menge einer gelblichweissen Substanz von saurer Reaction zurück, welche in heissem Wasser löslich war und beim Erkalten sich wieder daraus abschied.

Der Sublimation unterworfen erhielt ich daraus zunächst einen leichten flockigen Anflug vom Aussehen der Ortho-Toluylsäure, welcher auch den Schmelzpunkt dieser Säure von 103 ° C. zeigte, doch war die Menge desselben für eine eingehendere Untersuchung allzu gering. In höherer Temperatur erhielt ich sodann die sehr charakteristischen Krystalle des Phtalsäureanhydrids als Sublimat, welches genau den Schmelzpunkt von 127 ° C. zeigte.

Als **Hauptprodukt** dieser Oxydation war also **Terephtalsäure** gebildet und daneben in Spuren Ortho-Phtalsäure und Ortho-Toluylsäure gebildet worden.

II. Versuch.

Behufs möglichst genauer quantitativer Ermittelung der erwähnten Oxydationsprodukte, oxydirte ich nochmals 5 grm. Ortho-Aethyltoluol wie in Versuch I mit Perman-

ganat. Ich liess die entstandenen Säuren in gewogene Trichter sublimiren und erhielt so aus der angewendeten Menge Kohlenwasserstoff **1,3 grm. Terephtalsäure,** daneben Spuren Orthophtalsäure und Orthotoluylsäure.

III. Versuch.

Um zu ermitteln, wie sich das Ortho-Aethyltoluol in der Wärme gegen Chamäleon verhielte, erwärmte ich 5 grm. des ersteren mit 200 Cc. einer 10% Permanganatlösung in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler verbundenem Kolben auf dem Wasserbade auf 60° C. und hielt während der nun folgenden Einwirkung diese Temperatur möglichst konstant. Auch bei diesem Versuche wurde die Chamäleonlösung durch täglichen Zusatz gepulverten Permanganats so viel als möglich in der gleichen Konzentration erhalten. Die Erwärmung dauerte 24×12 Stunden und verbrauchte ich im Ganzen 42,5 grm. an Permanganat.

Die Reinabscheidung und Untersuchung des Oxydationsproduktes führte ich ganz in der unter Versuch I beschriebenen Weise aus. Ich erhielt wieder neben Kohlensäure **Terephtalsäure,** jedoch in **geringerer Menge** als durch die Oxydation bei mittlerer Temperatur, und ausser dieser etwas Ortho-Phtalsäure. Toluylsäure konnte **nicht** nachgewiesen werden.

Durch die lange Einwirkung der stark alkalischen Flüssigkeit auf das Glas hatte sich eine erhebliche Menge Kieselsäure gelöst, welche bei der Uebersättigung mit Salzsäure natürlich zugleich mit den organischen Säuren ausfiel. Ich konnte die letzteren jedoch leicht durch Sublimation von der Kieselsäure trennen.

Aus den 5 grm. Kohlenwasserstoff erhielt ich bei diesem Oxydationsversuch 0,75 grm. **Terephtalsäure** und 0,2 grm. Ortho-Phtalsäure.

IV. Versuch.

5 grm. Kohlenwasserstoff wurden im vollheissen Dampfbade unter Zusatz von 10 grm. Kalihydrat im Uebrigen in der eben beschriebenen Weise der Oxydation unterworfen. Neben viel Kohlensäure erhielt ich 0,23 grm. **Terephtalsäure** und 0,2 grm. Ortho-Phtalsäure. Die Oxydation dauerte 6×12 Stunden und es wurden 64 grm. Permanganat verbraucht. Die Menge der erhaltenen Terephtalsäure war **also hier wiederum eine geringere.**

V. Versuch.

5 grm. Kohlenwasserstoff oxydirte ich mit 10% Permanganatlösung im **vollheissen** Dampfbade ohne Zusatz von Kalihydrat, sonst wie oben. Der Versuch erforderte die grösseste Menge, nämlich 134 grm. Permanganat und dauerte 25×12 Stunden. Während dieser ganzen Zeit entwickelte sich gleichmässig Kohlensäure aus der Flüssigkeit, und als diese nach der Filtration mit Salzsäure übersättigt wurde, trat zwar reichliche Kohlensäureentbindung ein, es schied sich jedoch **keine Spur von Terephtalsäure** aus. Durch Ausschütteln wurden aus der sauren Lösung nur Spuren Ortho-Phtalsäure erhalten. **Der Kohlenwasserstoff war also in diesem forcirten Oxydationsversuche so gut wie vollständig verbrannt worden.**

Kohlensäurebestimmung.

Zur Bestätigung dieser Thatsache habe ich in dem folgenden Versuche die durch diese Verbrennung erzeugte Kohlensäure quantitativ bestimmt.

Der für diesen Zweck benutzte Apparat bestand aus einem Kölbchen mit seitlich eingeschmolzenem bis auf den Boden reichenden Rohre. Durch Glasschiff und Gummidichtung war in erstes ein Rückflusskühler luftdicht eingesetzt, dessen oberes Ende zunächst mit einem längeren Schwefelsäure-Trockenrohre und dann mit einem gewogenen

Geissler'schen Kaliapparat in luftdichter Verbindung stand.

In das Kölbchen gab ich 0,272 grm. Ortho-Aethyltoluol, sowie eine zur Oxydation vollkommen hinreichende Menge 10% Permanganatlösung. Ich erhitzte nun auf dem vollheissen Dampfbade und liess zuletzt, als der Kohlenwasserstoff völlig verschwunden war, durch das seitlich eingeschmolzene Rohr zur Austreibung der Kohlensäure überschüssige verdünnte Schwefelsäure allmälig in das Kölbchen fliessen.

Schliesslich wurde durch den ganzen Apparat kohlensäurefreie Luft mittelst eines Aspirators gesaugt.

Die verwendeten 0,272 grm. Ortho-Aethyltoluol müssen vollständig verbrannt theorethisch 0,8967 grm. Kohlensäure liefern. Statt dieser erhielt ich 0,8766 grm. = 97,7% der berechneten Menge.

Berücksichtigt man den bei einem derartigen Versuch immerhin unvermeidlichen Verlust sowie die in geringer Menge gebildete Ortho-Phtalsäure, so ist diese Zahl wohl ein **voller Beweis** dafür, dass unter den beschriebenen Oxydationsbedingungen der Kohlenwasserstoff vollständig verbrannt wurde.

Das Resultat dieser Oxydationsversuche ist ein recht interessantes.

Bei der **langsamen** Oxydation war als Hauptprodukt eine ganz erhebliche Menge **Terephtalsäure** entstanden, während in der etwas energischeren Oxydation weniger und in der sehr forcirten **keine Spur** dieser Säure gebildet wurde. Die gleichzeitige Anwesenheit von viel Alkali scheint der vollständigen Verbrennung der Säure etwas entgegenzuwirken.

Nach Herrn Prof. Claus finden diese Thatsachen in folgender Weise ihre Erklärung. Die durch Oxydation der in Orthostellung befindlichen Alkyle entstandene Kohlensäure findet bei der **langsamen** Oxydation Zeit,

sich **secundär** wieder an blossgelegte Benzolkerne und zwar nun in der Parastellung anzulagern. In der **forcirten** Oxydation dagegen ist diese Zeit nicht gegeben, es findet Abspaltung der Kohlensäure und damit zugleich Verbrennung des ganzen Benzolkernes statt.

Von grossem Interesse erschien es, auch weitere, in Orthostellung alkylirte Benzolderivate bezüglich ihres analogen Verhaltens gegen Permanganat zu studiren. Ich habe noch das Ortho-Cymol, welches, wie schon erwähnt, von Herrn Dr. Dyckerhoff dargestellt war, nach dieser Richtung hin untersucht.

I. Versuch.

4 grm. Ortho-Cymol wurden mit 5 grm. Permanganatlösung unter häufigem Durchschütteln bei mittlerer Temperatur stehen gelassen und täglich so viel gepulvertes Permanganat zugefügt, dass die Koncentration der Lösung annähernd die nämliche blieb. Nach vierwöchentlicher Einwirkung war noch etwa 1 grm. des Kohlenwasserstoffs unoxydirt geblieben und 42 grm. Permanganat verbraucht worden. Als Produkt der Oxydation wurde auch hier neben Kohlensäure eine beträchtliche Menge, nämlich **1,5 grm. Terephtalsäure** und daneben Ortho-Phtalsäure erhalten.

II. Versuch.

4 grm. Ortho-Cymol wurden mit 10 grm. Permanganatlösung auf dem **vollheissen** Dampfbade forcirt oxydirt unter allmäligem Zusatz von weiterem Permanganat. Erst nach 25×12 Stunden war der Kohlenwasserstoff vollständig verschwunden und es entwickelte sich auch hier während des ganzen Processes gleichmässig Kohlensäure. Es wurden 125 grm. Permanganat verbraucht. Aus der stark alkalischen Flüssigkeit erhielt ich auch hier nach Uebersättigung mit Salzsäure sehr viel Kohlensäure, dagegen **keine Spur Terephtalsäure.**

Das Ortho-Cymol verhält sich also, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ganz analog dem Ortho-Aethyltoluol und wird Herr Prof. Claus diese Untersuchungen an anderen, in Orthostellung alkylirten Benzolen fortsetzen lassen.

Nitrirung des Ortho-Aethyltoluoles.

Die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe werden im Gegensatze zu den fetten durch starke Salpetersäure mehr oder weniger leicht in Nitroverbindungen umgewandelt. Letztere sind Derivate, welche ein- oder mehrmals die Nitrogruppe — NO_2 direct mittelst einer Stickstoffvalenz an Kohlenstoff gelagert — enthalten; zum Unterschiede von den mit ihnen isomeren Salpetrigsäure-Estern, in denen das Stickstoffatom nur durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms an Kohlenstoff gebunden ist.

Je nachdem ein Kohlenwasserstoff leichter oder schwieriger sich nitriren lässt, benutzt man gewöhnlich folgende drei Methoden. 1) Kohlenwasserstoff einerseits und Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht andererseits werden für sich in Eisessig gelöst und gemischt. Eine störende Nebenwirkung durch Oxydation ist hier meist ausgeschlossen. 2) Man trägt den Körper direct in starke Salpetersäure ein. 3) Der Körper wird in eine Mischung von starker Salpetersäure oder Kaliumnitrat mit concentrirter Schwefelsäure eingetragen.

Von diesen Methoden eignete sich die zweite am meisten für meinen Kohlenwasserstoff.

10 grm. Ortho-Aethyltoluol liess ich mit Hilfe eines Scheidetrichters allmälig in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 eintröpfeln.

Der Kohlenwasserstoff löste sich sofort und es trat Selbsterwärmung ein, welche ich durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser mässigte, da in der Wärme neben Nitrokörpern leicht Oxydationsprodukte sich bilden können. Die entstandene dunkelgelbe Lösung liess ich nun unter Rühren in einem dünnern Strahl in eine grössere Menge kalten Wassers fliessen, wodurch das entstandene Nitroprodukt sich sogleich unter milchiger Trübung der Flüssigkeit in grossen gelben schweren Tropfen ausschied.

Nach mehrstündigem Stehen hatte das Ganze sich soweit geklärt, dass ich mittels eines Scheidetrichters das Oel vom Wasser trennen konnte. Zur Entfernung der dem Nitroprodukte noch anhängenden Säure schüttelte ich es wiederholt mit kleinen Mengen Wasser und trocknete das Oel schliesslich durch Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure.

Das so erhaltene Präparat bildete ein klares hellgelbes sehr angenehm dem Nitrobenzol ähnlich riechendes Oel.

Ich versuchte nun, behufs Ermittelung des Siedepunktes dasselbe aus einem Fraktionirkölbchen zu destilliren. Es färbte sich jedoch hierbei dunkel und in höherer Temperatur verharzte der ganze Inhalt des Kölbchens. Eine Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck erwies sich also als nicht ausführbar.

Möglicherweise lieferte jedoch die Destillation im Vacuum ein besseres Resultat. Zur Ausführung derselben passte ich ein Faktionirkölbchen luftdicht in eine U-förmige Verlage ein und setzte diese nach Einschaltung eines Manometers mit der Wasserluftpumpe in Verbindung. Ein mit Platindraht umwickeltes Bimsteinstückchen hatte ich zur Vermeidung des Stossens in das Kölbchen gegeben. Auch hier liess sich selbst bei einem auf 21 mm Quecksilberhöhe verminderten Druck das Oel

nicht unzersetzt destilliren, bräunte sich vielmehr und verharzte zum grössten Theil.

Ein vorzügliches Mittel zur Reinigung vieler derartiger nicht unzersetzt destillirter Körper ist die Destillation mit Wasserdampf, welche ich Dank den mustergültigen Einrichtungen des hiesigen Laboratoriums mit Leichtigkeit ausführen konnte.

Das Oel war mit Wasserdämpfen, wenig eines theerartigen Körpers zurücklassend, leicht flüchtig und erschien nun fast farblos.

Ich vermuthete, ein Gemenge von Mono- und Di-Nitroprodukt erhalten zu haben, und destillirte daher zur Trennung dieser Körper, welche sich ja auf andere Weise nicht ausführen liess, eine grössere Menge des nitrirten Kohlenwasserstoffs wiederholt fraktionirt mit Wasserdampf, indem ich schliesslich die zuerst und zuletzt überdestillirenden Antheile für sich sammelte.

Nachdem ich diese Fraktionen über Schwefelsäure vollständig getrocknet hatte, unterwarf ich sie der Analyse und erhielt folgende Resultate.

I. Leichtflüchtige Fraktion.

0,4629 grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt 37,8 Ccm Stickstoff bei 28° C. und 742 mm. Bm. Berechnet nach der Formel:

$$P = \frac{V.(B-w.)}{760(1+\alpha t.)} \cdot 0{,}0012562$$

= 0,0464 grm. Stickstoff = 8,78 Proc.

0,272 grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt: 0,6507 grm. CO_2 = 0,1775 grm. C = 65,25 Proc. und 0,1638 grm. H_2O = 0,0182 grm. H = 6,69 Proc.

Die Formel:

$$C_6H_3\begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$$

	verlangt:		gefunden:
C_9	= 108.	65,45 Proc.	65,24 Proc.
H_{11}	= 11.	6,66 „	6,69 „
N	= 14.	8,48 „	8,78 „
O_2	= 32.	19,41 „	

II. Schwerer flüchtige Fraktion.

0,3574 grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 44,72 Ccm. Stickstoff bei 740 mm Bm und 24° C. Berechnet nach der Formel:

$$P = \frac{V.(B-w.)}{760(1+\alpha.t)} \cdot 0{,}0012562$$

= 0,04877 grm. Stickstoff = 13,65 Proc.

0,3015 grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 0,5612 CO_2 = 0,1546 C = 51,3 Proc.

und 0,1319 H_2O = 0,0146 H = 4,86 Proc.

Die Formel:

	verlangt:		gefunden:
C_9	= 108.	51,42 Proc.	51,3 Proc.
H_{10}	= 10.	4,76 „	4,86 „
N_2	= 28.	13,33 „	13,65 „
O_4	= 64.		

Beide Körper liessen sich im festen Zustande nicht erhalten, selbst als ich dieselben in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee behandelte, behielten sie ihre flüssige Form.

Einwirkung von Brom auf Ortho-Aethyltoluol.

Die Bromirung des Ortho-Aethyltoluoles kann in zweierlei Art vor sich gehen. Entweder wird in den fetten Resten also in den Seitenketten Wasserstoff durch Brom ersetzt, oder es tritt Brom in den Benzolkern, Wasserstoff substituirend, ein.

Lässt man Brom in höherer Temperatur und im Sonnenlichte ohne Vermittelung eines Halogenüberträgers einwirken, so erfolgt diese Substitution wesentlich in den Seitenketten, während in der Kälte bei Abhaltung des Lichtes und unter Anwendung von Halogenüberträgern vorwiegend das im Kern bromirte Produkt entsteht.

I. Bromirung in den Seitenketten.

Ich beabsichtigte, ein Monobromderivat darzustellen und liess daher auf 1 Mol. Ortho-Aethyltoluol 1 Mol. Brom einwirken.

In ein mit eingeschliffenem Rückflusskühler verbundenes Kölbchen gab ich 15 grm. Ortho-Aethyltoluol, erhitzte bis nahe zum Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs und liess nun mittels eines Scheidetrichters allmälig die berechnete Menge, 20 grm. reines Brom eintröpfeln. Unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ging die Bromirung leicht und rasch von statten.

Das erhaltene Bromprodukt stellte eine bräunliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, deren Dämpfe die Augen heftig zu Thränen reizten. Um dieselbe von noch zurückgehaltenem Bromwasserstoff zu reinigen, schüttelte ich sie wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, konnte jedoch die saure Reaction nicht ganz beseitigen.

Zur weiteren Reinigung dieses Körpers versuchte ich nun, denselben aus einem Kölbchen zu destilliren. Es traten jedoch hierbei in höherer Temperatur so reichliche Mengen Bromwasserstoff auf, dass auf eine Abspal-

tung des letzteren und damit auf eine Zersetzung des Körpers geschlossen werden musste.

Ein Versuch, diese Destillation im luftverdünnten Raume auszuführen, hatte keinen besseren Erfolg. Selbst als ich mittelst der Wasserluftpumpe den Atmosphärendruck auf 11 mm. Quecksilberhöhe vermindert hatte, entwickelte sich fortdauernd Bromwasserstoff, so dass ich auf eine Reindarstellung dieses Körpers verzichten musste.

Aus dieser Abspaltung vom Bromwasserstoff kann ich wohl schliessen, dass das Brom in die Aethylgruppe eingetreten war.

Es ist diese leichte Zersetzbarkeit übrigens nicht sehr auffallend, da manche analogen, in der Seitenkette halogenisirte Kohlenwasserstoffe oft ein ähnliches Verhalten zeigen.

II. Bromirung im Benzolkern.

Für die Einführung des Brom in den Kern ist meist ein Halogenüberträger nöthig. Ich versuchte zunächst, mich des Jods zu diesem Zwecke zu bedienen. In 10 grm. Ortho-Aethyltoluol löste ich 0,5 grm. Jod und liess in diese kalt gehaltene Lösung allmälig 14 grm. reines Brom eintröpfeln, eine Menge, welche zur Bildung eines Monobromderivates erforderlich ist. Es trat erst nach längerer Zeit Entwicklung von sehr wenig Bromwasserstoff auf, und die Halogenisirung ging überhaupt so langsam und unvollständig, dass, als ich später das erhaltene Produkt mit Wasser schüttelte, ein grosser Theil des Brom wieder von diesem gelöst wurde, also nicht in den Kohlenwasserstoff eingetreten war.

Ich versuchte daher nun, die Bromirung mittels eines energischeren Halogenüberträgers zu bewirken und wandte das von Herrn Prof. C. Willgerodt zuerst für diesen Zweck vorgeschlagene metallische Eisen an.

15 grm. Ortho-Aethyltoluol und ca. 0,5 grm. feinen Eisendraht gab ich in ein Kölbchen und passte in dasselbe einen doppelt durchbohrten Stopfen, in welchen ein Scheidetrichter und zur Abhaltung von Feuchtigkeit eine Chlorcalciumröhre eingefügt waren.

Unter sorgfältigem Abschluss des Lichtes liess ich nun allmälig 21 grm. Brom — ein geringer Ueberschuss ist hier zweckmässig — mittels des Scheidetrichters eintröpfeln. Die Bromirung ging jetzt äusserst lebhaft und ohne bemerkbare Erwärmung vor sich, so dass ich kaum nöthig hatte, die Mischung zu kühlen. Dennoch that ich dieses, um eine allzustürmische Entwicklung des Bromwasserstoffs zu verhüten.

Nachdem alles Brom eingetragen war, schüttelte ich die braunroth gefärbte Flüssigkeit zur Entfernung des gelösten Bromwasserstoffs wiederholt mit kleinen Mengen destillirten Wassers bis letzteres nicht mehr sauer reagirte. Es war dieses nach wenigen Ausschüttelungen vollständig erreicht.

Zur Trennung des Produktes von dem dasselbe färbenden harzartigen Körper destillirte ich nun mit Wasserdämpfen und fing hierbei zugleich die zuerst und zuletzt übergehenden Körper, welche unveränderten Kohlenwasserstoff bezüglich Dibromprodukt enthalten konnten, gesondert auf. Die Mittelfraction bildete eine farblose schwere aromatisch riechende Flüssigkeit. Um dieselbe von etwa beigemengten, in der Seitenkette bromirten Kohlenwasserstoff zu reinigen, destillirte ich sie zweimal über festem Kalihydrat. Der im Kern bromirte Kohlenwasserstoff bleibt hierbei unverändert.

Das soweit gereinigte Produkt wurde nun fraktionirt destillirt und es ging hierbei der Hauptantheil zwischen 220 und 222° über.

Ich wiederholte nun die Bromirung mit 60 grm. Kohlenwasser und erhielt schliesslich durch wiederholtes

Fraktioniren ca. 50 grm. eines konstant zwischen 220 und 221° C. (uncorr.) siedenden Körpers.

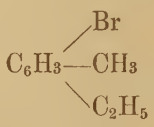
Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

0,431 grm. Substanz gaben mit reinem Aetzkalk geglüht 0,4068 grm. AgBr=0,1731 Br.=40,17 grm. Proc. Br.

0,2785 grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt:

0,5538 grm. CO_2 = 0,151 grm. C = 54,24 Proc. C. und 0,1389 grm. H_2O = 0,0154 grm. H = 5,54 Proc. H.

Die Formel:



	verlangt:			Gefunden:	
C_9 =	108.	54,27	Proc.	54,24.	Proc.
H_{11} =	11.	5,52	„	5,54.	„
Br. =	80.	40,20	„	40,17.	„

Oxydation des Brom-Ortho-Aethyltoluols.

Durch Oxydation des Brom-Aethyltoluoles mittels verdünnter Salpetersäure steht zunächst die Bildung einer gebromten Orthotoluylsäure zu erwarten, indem die Aethyl- in die Carboxylgruppe umgewandelt wird.

$$C_6H_3Br,\underset{1}{CH_3},\underset{2}{C_2H_5} + 6O = C_6H_3,Br,\underset{1}{CH_3},\underset{2}{COOH} + 2H_2O + CO_2.$$

4 grm. des bromirten Kohlenwasserstoffs kochte ich mit einem Ueberschuss Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. 12 Stunden am Rückflusskühler, ohne dass eine Einwirkung sich bemerkbar gemacht hätte. Auch als ich diesen Versuch mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht wiederholte, trat selbst nach sechsstündigem Kochen absolut keine Veränderung ein.

Eine noch stärkere Salpetersäure würde nitrirend gewirkt haben, ich versuchte daher den Körper unter erhöhtem Druck mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gewicht zu oxydiren.

4 grm. Brom-Ortho-Aethyltoluol schloss ich mit 20 Cc. dieser Salpetersäure in ein Rohr ein und erhitzte im Schiessofen einen halben Tag zunächst auf 150°. Nach dieser Zeit hatten sich wenige weisse Krystallflocken abgeschieden, der grösste Theil des Bromproduktes schien unverändert geblieben zu sein. Unter Steigerung der Temperatur auf 190—200° erhitzte ich nun die Röhre noch einmal 18 Stunden hindurch.

Die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs hatte sich hierdurch in eine weisse krystallinische Masse, welche von einem gelben Oel, wahrscheinlich Nitrokörpern, durchtränkt war, verwandelt.

Nachdem ich die noch anhängende Salpetersäure von diesem Krystallkuchen abgespült, presste ich ihn zur Entfernung des gelben Oeles zwischen Thonplatten. Um etwa entstandene Nitrosäuren zu beseitigen, wurde er hierauf mit Zinn und Salzsäure gemischt und diese Mischung einige Zeit stehen gelassen.

Als ich den so gereinigten Körper mit heissem Wasser behandelte, löste er sich einen geringen Harzrückstand zurücklassend leicht auf und krystallisirte beim Abkühlen der Lösung wieder fast vollständig in gelblichen Flocken aus.

Als das beste Mittel zur völligen Reinigung dieses Körpers erwies sich indessen die Sublimation.

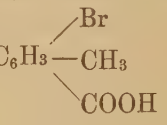
Auf einem Uhrglase mit darübergestürzten Trichter erhitzt schmolz er nämlich leicht und sublimirte dann, zarte schneeähnliche Krystallflocken bildend.

Die Krystalle reargiren stark sauer, schmelzen bei 118° C., sind in heissem Wasser leicht, sehr schwer in kaltem löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit

kohlensaurem Calcium und Baryum erhitzt bilden sich unter Kohlensäureentwickelung leicht lösliche Salze.

Eine Analyse dieser Säure lieferte folgende Zahlen: 0,172 grm. Substanz ergaben mit $PbCrO_4$ und vorgelegter Silberspirale verbrannt: 0,2775 grm. $CO_2 = 44{,}03\,\%$ C und 0,0551 grm. $H_2O = 3{,}56\,\%$ H.

0,201 grm. Substanz ergaben nach Carius' Methode: 0,1723 grm. $AgBr = 36{,}5\,\%$ Br. Die Formel:



verlangt:

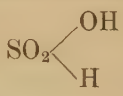
Berechnet:		Gefunden:
C	44,65 %	44,03 %
H	3,25 %	3,56 %
Br	37,20 %	36,50 %

Das Oxydationsprodukt bestand demnach aus einer Brom-Toluylsäure.

Sulfonirung des Ortho-Aethyltoluoles.

Lässt man auf aromatische Kohlenwasserstoffe conc. Schwefelsäure einwirken, so gehen dieselben mehr oder weniger leicht in entsprechende Sulfonsäuren über, indem unter Austritt von Wasser, Wasserstoff durch die Sulfongruppe SO_2OH substituirt wird.

Diese Sulfonsäuren sind aufzufassen als die sauren Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure.



Theoretisch leiten sich von dem Ortho-Aethyltoluol vier Monosulfonsäuren her, von denen der Analogie mit ähnlichen Kohlenwasserstoffen nach durch directe Sulfonirung die Entstehung zweier sehr wahrscheinlich war.

Es haben nämlich Ad. Claus für die Cymole [1]) und Spica [2]) für das Cumol nachgewiesen, dass beim Sulfoniren dieser Kohlenwasserstoffe immer zwei Sulfonsäuren gebildet werden, welche durch die sehr verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze z. B. sich unterscheiden.

Die schwer lösliche Baryumsalze bildenden nach Prof. Claus mit α bezeichneten Sulfonsäuren entstehen vorwiegend durch Sulfonirung in der Kälte, während die leicht lösliche Baryumsalze liefernden und mit β bezeichneten Sulfonsäuren hauptsächlich durch heisse Sulfonirung sich bilden.

Zur Ermittlung, ob bei dem Ortho-Aethyltoluol die Verhältnisse vielleicht ähnliche seien, habe ich diesen Kohlenwasserstoff sowohl in der Kälte als auch in der Hitze sulfonirt.

5 grm. Ortho-Aethyltoluol gab ich mit 12 grm. engl. Schwefelsäure in eine Stöpselflasche und liess unter häufigem Schütteln die Mischung bei mittlerer Temperatur stehen. Die Säure färbte sich gelblich, doch blieb auch nach mehrtägiger Einwirkung der Kohlenwasserstoff gänzlich unverändert, seine Menge nahm nicht ab. Als ich die Mischung erhitzte, erfolgte die Sulfonirung, jedoch blieb auch hier ein Theil des Kohlenwasserstoffs zurück.

5 grm. Kohlenwasserstoff schüttelte ich mit 12 grm. starker rauchender Schwefelsäure. Unter lebhafter Selbsterwärmung erhielt ich hier schon nach wenigen Minuten eine vollkommen gleichförmige Mischung, welche in Wasser getröpfelt ohne Abscheidung von Kohlenwasserstoff sich vollständig löste.

Ich beabsichtigte die Sulfonirung zunächst in der Kälte zu bewirken und verwendete für dieselbe nun nach den beschriebenen Vorversuchen eine Mischung von englischer und rauchender Schwefelsäure.

---

[1]) Berl. Berichte XII. 2367.

[2]) Berl. Berichte XIV. 896 u. f.

Zu 30 grm. meines Kohlenwasserstoffs setzte ich 60 grm. englische Schwefelsäure und fügte nach und nach der im Eisschrank kühl gehaltenen Mischung soviel rauchende Schwefelsäure zu, dass die Sulfonirung recht langsam erfolgte. Ich verbrauchte hierzu für 60 grm englische 24 grm. der rauchenden Säure.

Unter häufigem Durchschütteln erhielt ich nach drei Tagen eine klare gleichförmige bräunlichgelbe Flüssigkeit von schwachem Geruch nach Schwefligsäure.

Um die entstandenen Sulfonsäuren vielleicht im krystallisirten Zustande zu erhalten, setzte ich der Mischung $^1/_3$ ihres Volumens Wasser zu, wodurch sie sich in eine obere gefärbte und in eine untere farblose Schicht sonderte. Die erstere enthielt die Sulfonsäure, welche die Eigenschaft vieler andern Sulfonsäuren, in Schwefelsäure von gewisser Konzentration nicht löslich zu sein, also theilten.

Die Säuren zeigten jedoch selbst nach mehrtägigem Stehen keine Neigung zu krystallisiren, so dass ich also ihre Reinabscheidung auf einem Umwege vornehmen musste.

Ich liess die Sulfonsäuren in dünnem Strahl in eine grössere Menge Wasser fliessen, in welchem sie sich vollkommen ohne Abscheidung von Kohlenwasserstoff löste. Diese saure Lösung wurde nun in einer Schale zum Sieden erhitzt und in dieselbe reines kohlensaures Baryum bis zur völlig neutralen Reaction eingetragen. Das kohlensaure Baryum war, wie es für diesen Zweck erforderlich ist, absolut frei von Alkalien und Kalk.

Nach Filtration der kochend heissen Lösung wurden die Rückstände mit heissem Wasser gewaschen und nun die vereinigten Filtrate eingeengt.

Auf der Oberfläche der eindampfenden Flüssigkeit bildete sich sehr bald eine Salzhaut, welche zur Seite

geschoben sich oft erneuerte und die als das schwerlösliche Baryumsalz einer Sulfonsäure erkannt wurde. Während des Eindampfens sonderte ich diese Salzhäute möglichst von der Flüssigkeit, bis letztere Syrupkonsistenz angenommen hatte. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirten aus diesem Syrup grosse Mengen in sehr leichtlöslichen Baryumsalzes in blumenkohlartigen Krystallanhäufungen.

Eine vollständige Trennung dieser beiden Baryumsalze, von denen ich das schwerlösliche analog den Cymol-sulfonsauren als Ortho-Aethyltoluol α-sulfonsaures, das leichtlösliche als-β-sulfonsaures Baryum in der Folge bezeichnet habe, ist nicht ohne Schwierigkeit, da das Salz der α-Sulfonsäure sich wohl sehr schwer in Wasser löst, jedoch in der Lösung der β-sulfonsauren Baryums viel leichter löslich ist.

Diese Trennung gelingt jedoch vollkommen, wenn man mit der fraktionirten Krystallisation ein wiederholtes fraktionirtes Lösen der ausgeschiedenen Krystallmassen verbindet. Ich erhielt mittelst dieses Verfahrens aus dem kaltsulfonirten Kohlenwasserstoff grosse Mengen des in kaltem Wasser sehr leicht löslichen warzenförmig krystallisirenden Baryumsalzes, dagegen war die Ausbeute an schwerlöslichem amorphen, hautähnlich sich ausscheidenden α-Salz eine so geringe, dass ich auf eine nähere Untersuchung desselben verzichten musste.

Einen zweiten Sulfonirungsversuch führte ich nun in der Hitze aus.

30 grm. Ortho-Aethyltoluol gab ich in ein mit aufsteigendem Glasrohr versehenes Kölbchen, erhitzte im Dampfbade auf ca. 100° und fügte nun eine heisse Mischung von 60 grm. engl. Schwefelsäure mit 24 grm. rauchender Säure zu. Das Gemenge erhitzte sich stark, und die Sulfonirung war nach kurzer Zeit vollendet.

Die entstandene bräunliche klare nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit mischte ich hierauf mit ca. 1/3 Vol. Wasser, wodurch sie sich in zwei Schichten sonderte, und liess in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen. Auch hier waren die Sulfonsäuren vollkommen flüssig geblieben, es zeigte sich keine Spur einer Krystallisation.

Zur weiteren Reinigung dieses Produktes verfuhr ich wie oben. Ich mischte mit Wasser, sättigte mit reinem Baryumcarbonat und dampfte die neutral gewordene Lösung ein.

Auch hier schieden sich wieder geringe Mengen des hautähnlichen Salzes aus, in ganz ähnlicher Art wie aus dem kalt sulfonirten Kohlenwasserstoff. Durch Krystallisation und fraktionirtes Lösen erhielt ich auch hier grosse Mengen eines sehr leicht löslichen Baryumsalzes, welches blumenkohlartig krystallisirte und mit dem durch kalte Sulfonirung erhaltenen identisch ist, dagegen wieder sehr geringe Mengen des schwer löslichen Baryumsalzes.

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Baryum.

Das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser schön weiss erhaltene Salz bildet mikroskopische dünne Blättchen, welche bei der Krystallisation sich zu warzen- oder blumenkohl-artigen Aggregaten vereinigen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether dagegen unlöslich.

0,3683 grm. des durch Pressen zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren im Luftbade 3 Stunden auf 140° erhitzt 0,0356 grm. Wasser = 9,3 Proc.

Der Rückstand lieferte nach Behandlung mit Schwefelsäure geglüht: 0,151 grm. $BaSO_4$ = 23,15 Proc. Ba.

Die Formel:

$$\left(\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_3C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)2\,Ba + 3\,H_2O \text{ verlangt}$$

Berechnet:	Gefunden:
Ba 23,25 Proc.	23,15 Proc.
H_2O 9,16 „	9,3 „

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Blei.

Die Darstellung dieses Salzes, aus welchem ich auch später die freie β-Sulfonsäure abschied, war insofern mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, als es mir nicht gelang, ein reines von Alkalien und Kalk gänzlich freies Bleiweiss oder Bleioxyd, wie es für diesen Zweck durchaus erforderlich ist, zu erlangen. Alle von mir untersuchten Proben erwiesen sich namentlich als kalkhaltig, so dass ich die Darstellung eines reinen Bleiweisses selbst vornehmen musste. Salpetersaures Blei, welches ich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhielt, fällte ich mit einer überschüssigen Lösung des käuflichen Ammoncarbonates in Ammoniakflüssigkeit.

Der blendend weisse Niederschlag wurde unter Decantiren mit heissem Wasser völlig ausgewaschen, was, da sich der Bleiweissniederschlag immer rasch absetzte, in kurzer Zeit erreicht war.

30 grm. meines Kohlenwasserstoffs sulfonirte ich nun kalt mit der oben angegebenen Mischung aus englischer und rauchender Schwefelsäure, löste in einer reichlichen Menge Wasser, erhitzte zum Sieden und fügte nun der kochend heissen Lösung nach und nach soviel meines reinen Bleiweisses zu, dass alle Sulfonsäure gebunden sein musste.

Die saure Reaction der Lösung ging hier nicht wie bei der Sättigung mit Baryumcarbonat in die neu-

trale über, so dass ich erstere als eine Eigenschaft der entstandenen sulfonsauren Bleisalze ansehen musste, was sich auch später an dem leichtlöslichen reinen Salze bestätigte.

Nach Filtration und Auswaschen der Rückstände dampfte ich nun die Bleilösung ein.

Es schieden auch hier während des Einengens geringe Mengen eines schwer löslichen Bleisalzes in der Form von Häuten aus, welche ich durch wiederholtes Filtriren möglichst beseitigte. Die schliesslich auf ein kleines Velumen eingedampfte stark lichtzerstreuende schwere Lösung setzte ich nun über Nacht in den Eisschrank. Sie war hierdurch zu einem weissen festen Salzkuchen erstarrt.

Durch wiederholtes fraktionirtes Lösen und Krystallisirenlassen dieser Salzmasse konnte ich aus derselben neben wenig schwerlöslichem hautähnlichem Salz eine grosse Menge sehr leicht löslichen β-sulfonsauren Bleisalzes abscheiden.

Das so erhaltene reine Bleisalz zeigte unter dem Mikroskop sehr hübsche, aus dünnen konzentrisch gruppirten Blättchen gebildete Krystallanhäufungen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, von saurer Reaction, nicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,5349 grm. des zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren 3 Stunden bei 140° getrocknet 0,0443 grm. Wasser = 8,3 Proc., und ergaben mit Schwefelsäure behandelt und geglüht 0,245 grm. $PbSO_4$ = 31,295 Proc. Pb.

Die Formel:

$$\left(\begin{matrix} & CH_3 \\ (C_6H_3 & C_2H_5 \\ & SO_3 \end{matrix}\right)_2 Pb + 3H_2O.$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 31,41 Proc.	31,295 Proc.
H_2O = 8,19 „	8,30 „

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Kupfer.

Ich stellte dieses Salz durch Fällung des β-sulfonsauren Baryumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer, Filtration und Stehenlassen über Schwefelsäure dar. Es bildet hellblaue, zu Warzen gruppirte Blättchen, welche in Wasser mit saurer Reaction sehr leicht löslich sind, in Alkohol und Aether sich jedoch nicht lösen.

0,4625 grm. des zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren 3 Stunden bei 140° getrocknet 0,0170 grm. H_2O = 3,87 Proc.

Mit Salpetersäure behandelt und geglüht hinterliessen sie 0,0761 grm. CuO = 0,0609 grm. Cu = 13,17 Proc.

Die Formel:

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\SO_3\end{matrix}\right)_2Cu + H_2O$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
Cu: 13,22 Proc.	13,17 Proc.
H_2O: 3,75 „	3,87 „

Ortho-Aethyltoluol-β sulfonsaures Calcium.

Dieses Salz wurde durch Erhitzen der freien β-Sulfonsäure mit überschüssigem reinem kohlensaurem Kalk, Filtration und Eindunsten über Schwefelsäure dargestellt. Es krystallisirt schwierig in zu Wärzchen vereinigten Blättchen, ist in Wasser mit neutraler Reaction sehr leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich; durch Abpressen zwischen Thonplatten erhielt ich das Salz als gelblich-weisses Pulver, welches analysirt folgende Zahlen lieferte:

0,2093 grm. verloren bei 145° 3 Stunden getrocknet 0,016 grm. H_2O = 7,95 Proc. Unter Befeuchten mit Schwefelsäure geglüht lieferten sie 0,0596 grm. $CaSO_4$ = 0,0175 grm. Ca = 8,38 Proc.

Die Formel:

$$\left(\begin{matrix} & CH_3 \\ C_6H_3 & C_2H_5 \\ & SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ca + 2H_2O.$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
Ca: 8,32 Proc.	8,38 Proc.
H_2O: 7,59 „	7,95 „

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Kalium.

Es wurde dieses Salz durch Fällung der Lösung des β-sulfonsauren Baryums mit einem geringen Ueberschuss reinen Kaliumcarbonates, Filtration Eindunsten und Umkrystallisiren erhalten. Das Salz bildet schöne weisse glänzende Blättchen, welche sich sehr leicht in Wasser mit vollkommen neutraler Reaction, nicht in Alkohol und Aether lösen.

Zwischen Fliesspapier gepresst lieferte es in der Analyse folgende Zahlen:

0,3789 grm. verloren 3 Stunden bei 140° getrocknet 0,0272 grm. Wasser = 7,18 Proc.

Mit Schwefelsäure behandelt und geglüht ergaben sie 0,1277 grm. K_2SO_4 = 0,0573 grm. K = 15,13 Proc.

Die Formel:

$$\begin{matrix} & CH_3 \\ C_6H_3 & C_2H_5 \\ & SO_2K \end{matrix} + H_2O$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
K 15,23 Proc.	15,13 Proc.
H_2O 7,03 „	7,18 „

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Natrium.

In ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, durch Fällung des β-sulfonsäuren Baryums mit kohlensaurem Natrium, bildet dieses Salz schön weisse grosse glänzende Blättchen, welche sich sehr leicht und mit neutraler Reaction in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen.

0,2077 grm. des zwischen Fliesspapier gepressten Salzes verloren 3 Stunden bei 140° getrocknet 0,0157 grm. Wasser = 7,59 Proc.

Mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht ergaben sie 0,0608 grm. Na_2SO_4 = 0,0197 grm. Na = 9,49 Proc.

Die Formel:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\SO_3Na\end{matrix} + H_2O$$

verlangt:

Berechnet:	Gefunden:
Na 9,58 Proc.	9,49 Proc.
H_2O 7,50 „	7,59 „

Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Silber.

Zur Darstelluug dieses Salzes fällte ich Silbernitratlösung mit reiner Natriumcarbonatlösung, filtrirte und wusch das kohlensaure Silber sorgfältig aus. Es wurde hierauf die Lösung der freien β-Sulfonsäure mit überschüssigem kohlensaurem Silber bis zur Sättigung erwärmt. Filtrirt überliess ich die Silbersalzlösung über Schwefelsäure unter Lichtabschluss der freiwilligen Verdunstung. Das erhaltene, fast farblose krystallinische Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Durch Licht und Erwärmung zersetzt es sich sehr rasch, aus welch letzterem Grunde eine direkte Krystallwasserbestimmung nicht vorgenommen werden konnte.

Ortho-Aethyltoluol-β-Sulfonsäure.

Eine grössere Quantität des wie oben beschrieben dargestellten reinen β-sulfonsauren Bleisalzes löste ich in vielem Wasser und leitete durch diese Lösung einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases. Nachdem alles Blei ausgefällt war, filtrirte ich und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade soweit als möglich ein.

Es blieb die Sulfonsäure als eine bräunliche syrupdicke Masse zurück, welche unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehend, nach einigen Wochen Neigung zur Krystallisation zeigte und vielleicht nach längerem Stehen erstarren wird.

In Aether ist die Sulfonsäure nicht, in Alkohol schwer löslich.

Ortho-Aethyltoluol-β-Sulfonchlorid.

20 grm. Ortho-Aethyltoluol-β-sulfonsaures Baryum, welches zuvor scharf getrocknet war, gab ich in einen Kolben und fügte für 1 Mol. dieses Salzes etwas mehr als 2 Mol. Phosphorpentachlorid zu. Die beiden Körper reagirten nach dem Durchmischen sofort auf einander. Die Mischung erhitzte sich, wurde dünnflüssig und entwickelte reichlich Phosphoroxychlorid.

Es verläuft diese Reaction nach folgender Gleichung:

$$\left(\begin{array}{c} \dot{C}H_9 \\ C_6H_3\ C_2H_5 \\ SO_3 \end{array} \right)_2 Ba + 2PCl_5$$

$$= 2 \begin{array}{c} CH_3 \\ C_6H_3\ C_2H_5 \\ SO_2Cl \end{array} + 2POCl_3 + BaCl_2$$

Um die Zersetzung zu vervollständigen, erhitzte ich nun den Kolben im Oelbade auf ca. 120° und leitete zur vollständigen Austreibung des Phosphoroxychlorides schliesslich einen langsamen Strom trockner Kohlensäure hindurch. Nach dem Erkalten behandelte ich den Rückstand zugleich mit Wasser und Aether, trennte die ätherische

Lösung des Sulfonchlorides mittels Scheidetrichters von der Chlorbaryumlösung und schüttelte sie mehrmals mit wenig Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirte.

Nach freiwilliger Verdunstung des Aethers blieb das Sulfonchlorid als gelbes Oel von nicht unangenehmem brombeerartigem Geruch zurück. Ich liess dasselbe einige Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, doch behielt es seine flüssige Form, schien also nicht krystallisationsfähig zu sein.

Ortho-Aethyltoluol-β-Sulfamid.

In die durch Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung des Sulfamids leitete ich einen Strom trocknen Ammoniakgases. Die Flüssigkeit trübte sich alsbald und es schieden reichliche Mengen von Chlorammonium aus das Einleiten des Ammoniaks wurde fortgesetzt, bis eine weitere Salmiakausscheidung nicht mehr bemerkbar war, und sich dieses Salz als dichter Kuchen aus der nun klar gewordenen Flüssigkeit abgesetzt hatte.

Es lässt sich dieser Vorgang durch folgende Gleichung versinnlichen:

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\SO_2Cl\end{matrix} + 2NH_3 = C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\SO_2NH_2\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Nach der Filtration und Ausziehen des Salmiak mit Aether, um das etwa nach in diesem Salze steckende Sulfamid zu gewinnen, liess ich die ätherischen Lösungen freiwillig verdunsten.

Das Sulfamid blieb als ein wenig gefärbtes, dickes Oel zurück, welches keine Spur von Krystallisation zeigte.

In kaltem Wasser ist das Sulfamid nicht, in heissem ziemlich löslich, doch sondert es sich aus dieser wässerigen Lösung auch bei sehr langsamem Abkühlen immer in mikroskopisch kleinen, die Lösung mischig trübenden Tröpfchen aus.

Nach mehrwöchigem Stehen des Sulfamides über Schwefelsäure hatten sich einige Krystalle in demselben abgeschieden, die für eine Analyse jedoch noch nicht hinreichten. Ich hoffe, später diesen Körper in grösserer Menge krystallisirt zu erhalten, so dass dann eine genaue Analyse desselben ermöglicht sein wird.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Ortho-Xylol liefert bei seiner Oxydation durch Permanganat stets nur Orthophtalsäure, niemals Orthotoluylsäure.

2. Ortho-Aethyl-toluol u. Ortho-Cymol werden durch Permanganat bei langsam verlaufender Oxydation wesentlich in Terephtalsäure verwandelt. In forcirter Oxydation werden sie vollständig verbrannt.

3. Die Ortho-Toluylsäure wird durch Permanganat zu Ortho-Phtalsäure oxydirt.

4. Ortho-Aethyltoluol liefert mit conc. Salpetersäure nitrirt flüssige Mono- und Di-Nitroderivate.

5. Beim Bromiren in der Hitze liefert Ortho-Aethyltoluol ein bei seiner Siedetemperatur sich zersetzendes Monobromderivat.

6. Im aromatischen Kern bromirt liefert o-Aethyltoluol ein bei 221° C. siedendes flüssiges Monobromprodukt, welches

7. durch Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zu einer gebromten o-Toluylsäure oxydirt wird.

8. Durch heisse wie kalte Sulfonirung liefert o-Aethyltoluol 2 (α- und β-)Sulfonsäuren, von denen die eine, welche (α) schwer lösliche Baryum- und Bleisalze bildet, stets nur in sehr geringer Menge entsteht.

9. Die freie o-Aethyltoluol β-Sulfonsäure ist sehr schwierig krystallisirbar und hygroskopisch.

10. Die β-sulfonsauren Salze sind sämmtlich krystallisirbar, und in Wasser sehr leicht löslich.

11. Das β-Sulfonchlorid ist ein aromatisch-riechendes Oel.

12. Das β-Sulfamid krystallisirt nach längerer Zeit in farblosen Nadeln.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Am Schlusse dieser Arbeit komme ich mit Vergnügen der angenehmen Verpflichtung nach, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus für das mir so oft bewiesene Wohlwollen, wie für die mir bei der Arbeit stets in liebenswürdigster Weise ertheilten Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br. im Juli 1886.

E. Pieszczek.